

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Haruchika ISHII, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: ELECTRIC CELL

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231



SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-300987	September 29, 2000
Japan	2000-300994	September 29, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618
C. Irvin McClelland

Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-300987

出 願 人

Applicant(s):

株式会社東芝

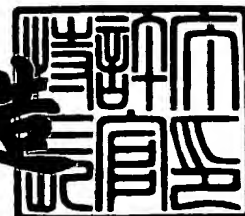


#5
+D
P
1-1002

2001年 4月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3036796

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B0081621

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/00

【発明の名称】 アルミニウムを負極に用いた電池

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

 【氏名】 石井 張愛

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

 【氏名】 高見 則雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

 【氏名】 加曾利 光男

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内

 【氏名】 森田 朋和

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100081732

 【弁理士】

【氏名又は名称】 大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100075683

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】 100084515

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇治 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009427

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウムを負極に用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、

前記電解質は、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硝酸イオン (NO_3^-) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンを含み、且つ、前記負極は表面にクロム、硫黄、窒素、硼素、炭素及び磷から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する酸化膜を有することを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 2】

前記負極は、表面に硫酸、硝酸、蔞酸、クロム酸、ホウ酸、リン酸、炭酸、スルホサリチル酸、マレイン酸、酢酸、カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の有機酸、前記有機酸のイオン、前記有機酸の塩、または前記有機酸の誘導体を含む酸化膜を有することを特徴とする請求項 1 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 3】

正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、

前記電解質は、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硝酸イオン (NO_3^-) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンと、窒素を含有する複素環有機物又は、アミノ基、イミノ基、アジ基およびアジド基の群から選ばれる少なくとも一種の官能基を含む含窒素有機物、前記含窒素有機物のイオン、前記含窒素有機物の塩、または前記含窒素有機物の誘導体からなる添加物を含有することを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウムを負極に用いた電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在、携帯機器にはマンガン電池、及びアルカリ電池などが広く使用されている。これらのマンガン電池、及びアルカリ電池は亜鉛からなる負極と、二酸化マンガンからなる正極とを備え、起電力は 1. 5 V であるが、携帯機器の発達に伴い、一次電池や二次電池において高電圧、高容量かつ軽量の電池が要望されている。

【 0 0 0 3 】

一方、負極としてアルミニウムを使用する一次電池は、亜鉛を負極として用いる一次電池に比べ、高電圧、高容量、軽量化が期待できるため、古くから検討されている。例えば米国特許 2 8 3 8 5 9 1 号の明細書には二酸化マンガンを含む正極と、アルミニウムからなる負極と、塩化アルミニウムの弱酸性水溶液からなる電解液とを備えた電池が開示されている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、負極に使用されるアルミニウムは電解液と反応してしまうために、反応生成物が気体として発生したり、自己放電の量が多くなってしまうという問題がある。

【 0 0 0 5 】

また、このアルミニウムを負極として用い、電解液として塩化アルミニウムの弱酸性水溶液を使用したものよりも、より高出力の電池が求められている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来のアルミニウムを負極に用いた電池は、アルミニウムが電解液と反応し、その結果気体の発生や、自己放電を生じさせてしまうという問題があった。また、より高出力の電池が求められている。

【 0 0 0 7 】

本発明は、このような問題に鑑みて為されたものであり、高出力で、気体の発生や、自己放電を抑制した負極にアルミニウムを使用した電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 は、正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、前記電解質は、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硝酸イオン (NO_3^-) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンを含み、且つ、前記負極は表面にクロム、硫黄、窒素、硼素、炭素及び磷から選ばれる少なくとも一種の元素を含有する酸化膜を有することを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池である。

【 0 0 0 9 】

前記負極は、表面に硫酸、硝酸、蔞酸、クロム酸、ホウ酸、リン酸、炭酸、スルホサリチル酸、マレイン酸、酢酸、カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の有機酸、前記有機酸のイオン、前記有機酸の塩、または前記有機酸の誘導体を含む酸化膜を有することを特徴とする請求項 1 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【 0 0 1 0 】

本発明の第 2 は、正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、前記電解質は、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硝酸イオン (NO_3^-) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンと、窒素を含有する複素環有機物又は、アミノ基、イミノ基、アジ基およびアジド基の群から選ばれる少なくとも一種の官能基を含む含窒素有機物、前記含窒素有機物のイオン、前記含窒素有機物の塩、または前記含窒素有機物の誘導体からなる添加物を含有することを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池である。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明のアルミニウムを負極に用いた電池の一例を図面を用いて説明する。

【 0 0 1 2 】

図 1 は本発明のアルミニウムを負極に用いた電池のコイン型の電池の断面図である。

【 0 0 1 3 】

図 1 に示す電池は、電池容器と負極とを兼ねるアルミニウムあるいはアルミニウム合金からなる有底円筒形の負極容器 1 と、金属製、例えばモリブデン、タングステン、鉛あるいは窒化チタンなどからなる有底円筒形の正極端子を兼ねる封口板 5 とを絶縁ガスケット 6 を介し、電氣的に絶縁された状態で固定することで、密閉容器を形成している。

【 0 0 1 4 】

また、負極容器 1 の内底部上に絶縁性の多孔質体から構成されてたセパレータ 2 が配置されており、セパレータ 2 上には正極活物質としての二酸化マンガンを含有する正極合剤 3 およびタングステンなどの導電性材料からなる正極集電体 4 とを順次積層した正極が形成されている。なお、集電体 4 は封口板 5 と接触しており、正極合剤 3 および封口板 5 間に導電性を付与している。

【 0 0 1 5 】

さらに、密閉容器内には電解液が注入されており、セパレータ 2 の細孔中または正極合剤中、または負極合剤中又はこれらの内 2 箇所以上にこの電解液が保持されることで、正極および負極容器 1 の間に電解液を挟持する構造になっている。

【 0 0 1 6 】

電解液は硫酸イオンを含む水溶液や硝酸イオンを含む水溶液が使用される。すなわち、電解液中には硫酸イオン (SO_4^{2-}) あるいは硝酸イオン (NO_3^-) が含有されている。

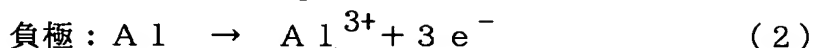
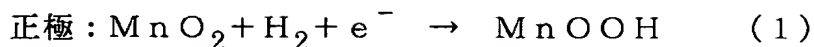
【 0 0 1 7 】

さらに、この電解液中には、必要に応じ、有機酸、その塩、エステル、無水物、あるいはイオン及びこれらの誘導体等の添加物、あるいは含窒素有機物が含有されている。

【 0 0 1 8 】

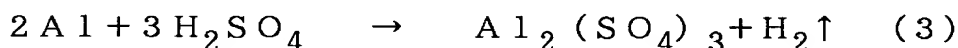
このような電池において、例えば式 (1)、(2) で示すような反応がそれぞれの電極において行われ、特に、硝酸イオンあるいは硫酸イオンなど反応性の高いイオンの使用により電池の高出力化を可能にする。

【 0 0 1 9 】



一方、電池反応とは別に、例えば電解液として硫酸水溶液を使用した場合、下記式（３）の腐食反応により、負極のアルミニウムが硫酸によって腐食（自己放電）される傾向がある。前述したように硝酸イオンや硫酸イオンは反応性が高いため、電池の高出力化が大きい反面、式（３）に示す腐食性も高い。

【 0 0 2 0 】



本発明のアルミニウムを負極に用いた電池においては、負極表面に前述の有機酸や、含窒素有機物を含有する被膜を形成することで、式（１）、（２）の反応を大きく損なうことなく、式（３）に示す負極の腐食反応を低減させることを可能にする。

【 0 0 2 1 】

図２は、本発明のアルミニウムを負極に用いた電池の円筒型の電池の断面図であり、以下にその構造を説明する。

【 0 0 2 2 】

負極端子板２７には、棒状の負極集電体２８が溶接されている。負極封口板２９は、前記負極集電体２８の下部に挿着されている。有底円筒形のセパレータ１０は、前記封口板２９上に前記負極集電体２８を囲むように配置されている。

【 0 0 2 3 】

負極ゲル１１は、前記セパレータ１０と前記封口板２９とにより囲まれた空間に充填されている。円筒状の正極合剤１２は、前記セパレータ１０の側周面に配置されている。有底円筒形の正極集電体１３は、前記セパレータ１０の上面、前記正極合剤１２の上面及び前記正極合剤１２の側周面を被覆している。

【 0 0 2 4 】

電解液は、前記負極ゲル１１、前記セパレータ１０及び前記正極合剤１２に含浸されている。帽子形の正極端子１４は、前記正極集電体１３の上面に配置されている。上下端が内方に折り曲げられた円筒状をなす外装材１５は、前記正極集

電体 1 3 の側周面を覆うと共に、上部の折り曲げ部内面が前記正極端子 1 4 の周縁に接着性の絶縁材料（例えば、タール、ピッチ）により接着され、下部の折り曲げ部が前記負極極端子板 2 7 の周縁に接着性の絶縁材料（例えば、タール、ピッチ）1 6 により接着されている。前記外装材 1 5 は、少なくとも内面が樹脂から形成されている。例えば金属箔からなる外装チューブ 1 7 は、前記外装材 1 6 を被覆している。

【 0 0 2 5 】

以下に、各構成要件毎に、詳細に説明する。

【 0 0 2 6 】

a) 正極

正極は、正極活物質、導電剤などに必要に応じバインダーを加えた正極合剤と、この正極合剤を表面に形成する集電体とから構成される。

【 0 0 2 7 】

正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、導電性ポリマーなどが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

前記金属酸化物としては、二酸化マンガン (MnO_2) の他に、二酸化鉛 (PbO_2)、水酸化ニッケル ($NiOOH$ または $Ni(OH)_2$)、酸化銀 (Ag_2O)、例えば FeO 、 Fe_2O_3 、 FeO_x (但し x は、 $x > 1.5$)、 M_xFeO_4 (但し M は、 Li 、 K 、 Sr および Ba から選ばれる少なくとも 1 種、 x は $x \geq 1$) などの酸化鉄等を挙げることができる。前記導電性ポリマーとしては、ポリアニリン、ポリピロール、例えばジスルフィド化合物、硫黄などの有機硫黄化合物等が挙げられる。中でも二酸化マンガンが好ましい。

【 0 0 2 9 】

導電剤としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックを挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

正極合剤中に導電剤を含有させることで、正極合剤と集電体との間の電子伝導性を向上させることができる。正極合剤中の導電剤の含有量は、1 ～ 2.0 重量%

の範囲にすることが好ましい。すなわち 1 重量% よりも少ないと正極合剤中の電子伝導性を十分に高めることができず、2 0 重量% を超えると正極活物質の含有量が低下し、正極反応を十分なものとするのができなくなる恐れがある。

【 0 0 3 1 】

正極合剤は、例えば、粉末状の正極活物質および導電剤を混合した後、ペレット状に加圧成形することにより作成することもできる。また、必要に応じ正極合剤中にバインダーを混合することで、集電体表面に正極活物質を固定しても良い。

【 0 0 3 2 】

正極合剤中に含有させるバインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

正極合剤を支持する正極集電体は、正極合剤と、正極端子との間の電子伝導性を向上させるためのものである。

【 0 0 3 4 】

正極集電体に使用する材料として、例えば、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉛 (Pb) 及び窒化チタン (TiN) から選ばれる 1 種類以上か、または炭素質物などの導電材料を含有するものを使用することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

この正極集電体は、多孔質か、あるいは無孔質にすることができる。前記正極集電体において、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び鉛 (Pb) は単体の状態で存在していてもいいが、タングステン、モリブデン及び鉛から選ばれる 2 種以上からなる合金として含まれても良い。また、窒化チタン (TiN) を含む正極集電体としては、窒化チタンからなる正極集電体か、ニッケル板等の金属板の表面が窒化チタンで被覆 (メッキ) されたものを挙げることができる。特にタングステン (W) 及びモリブデン (Mo) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の金属か、若しくは炭素質物が好ましい。

【 0 0 3 6 】

正極集電体としてタングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉛 (Pb) 及び

窒化チタン (TiN) から選ばれる一種類以上からなる導電材料含有量は、99重量%以上にすることが好ましい。さらに好ましい範囲は、99.9重量%以上である。

【0037】

炭素質物を導電剤として使用する正極集電体は、例えば、炭素質物粉末及びバインダーを混合した後、加圧成型することにより作成される。

【0038】

前記炭素質物粉末としては、例えば、黒鉛粉末、炭素繊維を挙げることができる。

【0039】

前記正極集電体中の炭素質物含有量は、80重量%以上にすることが好ましい。さらに好ましくは90重量%以上である。

【0040】

この正極もあらかじめ後述する電解液と混合して用いても良い。

また、正極集電体は、多孔質体でも、無孔質体でも使用でき、必要に応じ適宜選択することができる。

(b) 負極

負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を主体とするものを使用する。

【0041】

負極としてアルミニウムを使用する場合、アルミニウムの純度は99.5wt%以上、すなわち不純物が0.5wt%以下のアルミニウムを使用することが好ましい。不純物が0.5wt%を超えて含有されていると、電解液により腐食されやすくなるため、激しい自己放電、又はガス発生を生じる恐れがある。純度のさらに好ましい範囲は、99.9wt%以上である。

【0042】

負極に使用するアルミニウム合金の具体例としては、たとえばMn、Cr、Sn、Ca、Mg、Pb、Si、In及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属とAlとからなる合金を挙げることができる。中でも、AlにMg及びCrを含有する合金とすることが望ましい。アルミニウム合金としては、例えば94.5

wt % Al - 2 wt % Mg - 3.5 wt % Cr、95 % Al - 5 wt % Mg、99.5 % Al - 0.3 wt % Mn - 0.2 wt % Znなどを挙げることができる。

この負極は後述する電解液とあらかじめ混合して用いても良い。

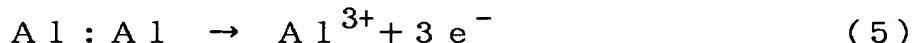
【0043】

特に、本発明の第1の電池に用いられる負極においては、表面に酸化膜が形成されており、この酸化膜中あるいは酸化膜表面にCr、S、N、B、C又はPを含有する酸など（イオン、塩、誘導体を含む）の被膜がアルミニウムやアルミニウム合金表面に形成される。その結果、後述する H_2SO_4 などの電解液とアルミニウムなどの負極との間で腐食反応を抑制する。

【0044】

すなわち、式（3）で示した腐食反応を硫酸およびアルミニウムそれぞれについて示すと以下の式（4）、（5）に示す反応が生じるが、負極表面に前述した被膜の電子伝導率が低いために、硫酸とアルミニウムとの間で電子の授受が速やかに行われず、その結果負極の腐食反応が抑制されているものと思われる。

【0045】



前述した酸をより具体的に挙げると、硫酸、硝酸、蔞酸、クロム酸、ホウ酸、リン酸、炭酸、スルホサリチル酸、マレイン酸、酢酸、カルボン酸などが挙げられる。

【0046】

アルミニウム、あるいはアルミニウム合金表面に前述した酸を含有する被膜を形成した負極は、例えば次のようにして作製される。

【0047】

後述した酸などを溶解した溶液中に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金を浸漬すると、アルミニウム又はアルミニウム合金は酸化され、酸化被膜を作る。その際に有機酸あるいはそのイオン、塩、誘導体が酸化被膜中に取り込まれる。浸漬時間や、溶液中の酸性度は、必要とされる酸化膜の厚さや、ドーピングされる前述の有機酸などの濃度によって異なる。

【0048】

溶液中に含有される酸などを $0.000001\text{M/L} \sim 30\text{M/L}$ 程度、好ましくは $0.01 \sim 5\text{M/L}$ の酸性溶液として用いる。

【0049】

また、必要に応じ、アルミニウムやアルミニウム合金を前述したように浸漬した状態で、陽極酸化を施すことで、有機酸などを含有する酸化被膜を形成することもできる。

【0050】

また、酸化被膜の厚さを $0.1\text{nm} \sim 1000000\text{nm}$ 、さらには $5\text{nm} \sim 50000\text{nm}$ 程度の膜を形成することが好ましい。膜厚が 0.1nm よりも小さいと、負極の腐食を十分に抑制することが困難になり、 1000000nm より大きいと、電極反応を妨げる恐れがある。

【0051】

また、このようにして酸化被膜中に導入される有機酸などの量は、酸化被膜の組成を $\text{Al}_2\text{O}_{3+z}\text{X}_y$ (X は Cr 、 S 、 N 、 B 、 C 又は P 、 Z は任意) とした時に、 $10^{-11} \leq Y \leq 0.1$ 、さらには $10^{-7} \leq Y \leq 0.1$ を満たすよう量を導入することが望ましい。

【0052】

(c) セパレータ

セパレータは、正極および負極間に於いて電子の移動を妨げるものであり、絶縁材料で構成される。但し、セパレータ中に電解液を保持し、且つ電解液中をイオン化した電解質が移動可能な形状である必要があるため、通常多孔質体が使用される。

【0053】

セパレータに使用される材料としては、例えばクラフト紙、合成繊維製シート、天然繊維製シート、不織布、ガラス繊維製シート、ポリオレフィン製の多孔質膜を挙げることができる。

【0054】

また、セパレータの厚さは $10 \sim 200\mu\text{m}$ の範囲内にすることが好ましい。

10 μ m よりも薄い正極および負極の間で短絡する恐れがあり、1000 μ m よりも厚いと、イオン化した電解質の移動距離が長くなりイオン伝導効率が低下する。

【0055】

なお、正極及び負極とが接触しないように配置され、かつ正極及び負極との間に電解液を保持できる電池構造であれば必ずしもセパレータは必要とされるものではない。

【0056】

また、電解液に増粘剤を添加して、これにゲル化処理を施し、いわゆる固体電解質として用いることもできる。その場合は増粘剤相がセパレータとして機能し、この増粘剤相中に電解液相が保持される形態になる。

(d) 電解液

本発明で用いられる電解液は電解質と、電解質を溶解する溶媒とを含有している。

(d-1) 電解質

電解質は、溶媒中に溶解した硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硝酸イオン (NO_3^-) よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のイオンを供給するものを使用する。このように電解液中に硫酸イオン (SO_4^{2-}) あるいは硝酸イオン (NO_3^-) などの反応性の高いイオンを供給することで得られる電池の高出力化を可能にする。

【0057】

硫酸イオンを提供する電解質としては、例えば硫酸、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸リチウムなどを挙げることができる。

【0058】

硝酸イオンを提供するものとしては、硝酸、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、硝酸リチウムなどを挙げることができる。

【0059】

電解液中の電解質の量は、硝酸イオンあるいは硫酸イオン濃度が0.2～16 M/Lの範囲内となるようにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。硝酸イオンあるいは硫酸イオンの濃度が0.2 M/L未満であると

、イオン伝導度が小さく、さらに後述する負極の表面への添加物による皮膜形成が不十分になり、負極の腐食反応を十分に抑制できなくなる恐れがある。一方硝酸イオンあるいは硫酸イオンの濃度が 16 M/L を超えると、負極表面の皮膜成長が顕著となり負極の界面抵抗が大きくなり、高電圧を得られなくなる可能性がある。より好ましい範囲は $0.5 \sim 10 \text{ M/L}$ である。

【0060】

また電解液において、電解質などを溶解する溶媒は、例えば水、メチルエチルカーボネート、などを使用すればよい。

【0061】

また、負極の説明で述べたように、必要に応じ、電解液中に前述の有機酸、そのイオン、塩、または誘導体や、含窒素有機物が添加される。

【0062】

また、電解液中にはさらにフッ酸、フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウム、などのフッ化物、塩酸、塩化アルミニウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化クロムなどの塩化物、臭化アンモニウム、臭化亜鉛、臭素酸カリウムなどの臭化物、あるいはヨウ化アンモニウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物などのハロゲンイオンを含有させることが望ましい、ハロゲンイオンを含有させることで、電解液のイオン伝導性を向上させることが可能になり、ひいては電池の電圧を向上させることができる。電解液中のハロゲンイオンの濃度は、 $0.01 \sim 6 \text{ M/L}$ の範囲内にすることが好ましい。 0.01 M/L に満たないと、前述したハロゲンイオンを入れることによる効果を十分に得ることができず、一方、ハロゲンイオンの濃度が 6 M/L を超えると、負極の腐蝕により自己放電の進行が大きくなる恐れがある。より好ましい範囲は、 $0.05 \sim 4 \text{ M/L}$ である。

(d-2)

また、本発明の第2の電池においては、電解液中にさらに窒素を含有する複素環有機物、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、イミノ基 ($-\text{NH}$)、アジ基 ($-\text{N}=\text{N}-$) あるいはアジド基 ($-\text{N}_3$) などの官能基を含む含窒素有機物、あるいはこの含窒素有機物の塩、エステル、イオン又は誘導体などからなる添加物が添加される。

【0063】

含窒素有機物をより具体的に挙げると、ピリジン、ピラジン、トリアジン、キノリン、アクリジン、アクリドン、アニリン、ジピリジル、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ジフェニルアミン、アゾベンゼン、キナルジン、キニン、アミノキノリン、アミノ安息香酸イミダゾール、オキシインドール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、オキシキノリン、アセトアミド、1,10-フェナントロリン、塩化1,10-フェナントロニウム、バトフェナントロリン、コハク酸イミド、アミノ安息香酸、マレイン酸イミド、2-メルカプト5-メチルベンズイミダゾールなどが使用できる。

【0064】

この添加物は、窒素を介してアルミニウムあるいはアルミニウム合金に吸着され、保護膜が形成される。この保護膜が電子伝導率が低いために、例えば式(4)、(5)で示す硫酸とアルミニウムとの間での電子の授受を抑制し、その結果負極の腐食反応が抑制されるものと思われる。

【0065】

電解液中における添加剤の濃度は、0.0001~6M/Lの範囲にすることが好ましい。添加剤の濃度が0.0001M/Lより少ないと、添加剤の機能が十分に得られず、負極の腐食を抑制できなくなる。また6M/Lよりも多いと電解液のイオン伝導度が低下し、高電圧が得られなくなる恐れがある。さらには0.0005~4M/Lの範囲内の濃度にするのが好ましい。

【0066】

また、添加剤の濃度をこのような範囲に調整することで、電極表面に存在する添加剤成分は、 $1.0 \times 10^{-20} \text{ g/cm}^2 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ とすることが望ましい。存在量が $1.0 \times 10^{-20} \text{ g/cm}^2$ よりも小さいと負極の腐食を十分に抑制することが困難になり、 1.0 g/cm^2 よりも大きいとイオン伝導性が低下する恐れがある。

【0067】

また、前述した添加剤に代えて、あるいは前述した添加剤に加えて、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノ

ール、グリセリン、グリコール酸、エチレングリコール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、フタル酸、マロン酸、クエン酸、マレイン酸、乳酸、酪酸、ピルビン酸、安息香酸、スルホ安息香酸、ニトロメタン、スルホアニリン、ニトロベンゼン、スルホニル、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、スルホン酸ビニル、ポリ（スチレンスルホン酸）、ポリ（酢酸ビニル）、酢酸メチル、無水酢酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、マロン酸ジエチル、安息香酸ナトリウム、スルホ安息香酸ナトリウム、スルホアニリンクロリド、クロル酢酸エチル、ジクロル酢酸メチル、ポリ（酢酸ビニルカリウム塩）、ポリ（スチレンスルホン酸リチウム）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウムなどの有機酸や、この有機酸の塩、エステル、イオン、誘導体などの添加剤を用いることで、これらの有機酸などからなる保護膜が負極表面に形成され、負極の腐食を抑制することもできる。

【 0 0 6 8 】

このようなアルミニウムを負極に用いた電池によれば、自己放電、ガス発生の抑制された一次電池を提供することができる。

【 0 0 6 9 】

【実施例】

以下本発明の実施例を詳細に説明する。

（実施例 1）

本実施例では、図 1 に示すようなコイン型のアルミニウムを負極に用いた電池を以下のようにして作製した。

【 0 0 7 0 】

まず、電解液として、1 M/L の硫酸、および 0. 1 M/L の塩化アルミニウム、マレイン酸を 2 重量% 含有する水溶液を調整した。

【 0 0 7 1 】

負極の作製

99. 99% の純度で 1 mm 厚の有底円筒形状のアルミニウム容器（負極を兼ねる）を 8 M/L 硝酸中で 5 日間浸漬して表面に酸化膜を形成した。

【 0 0 7 2 】

酸化膜 ICP 発行分析およびガス分析 (LECO) により組成分析するとその組成比は $Al_2O_{3.01}X_{0.1}$ であった。

【0073】

腐蝕試験

作製された負極を前述した電解液中に浸漬し、三日間電解液中に浸漬した。その間に発生したガスを捕集し、ガス発生量を測定することでアルミニウムの腐食性を調べた。その結果を表 1 に示す。

【0074】

電池試験

正極活物質として二酸化マンガン (MnO_2) を用い、これに導電剤としてアセチレンブラックを 7.5 重量%、ポリテトラフルオロエチレンを 5.0 重量% 混合し加圧成型を行い正極合剤を作製した。

【0075】

前述したようにして得られたアルミニウム製負極容器に、セパレータとして厚さが $30\mu m$ のガラス繊維製シートを収納し、このセパレータ上に正極合剤を配置し、さらに正極合剤上に正極集電体を配置した。次いで、容器内に腐食試験で用いたものと同じ電解液を注入後、この容器に有底円筒形の金属製封口板を絶縁ガスケットを介してかしめ固定することにより、直径が $20mm$ で、厚さが $1.6mm$ のコイン型の電池を組み立てた。

【0076】

得られた電池の起電力と、電池の作製当日と 100 日間保存後の $1mA$ で電圧が $0.65V$ に低下するまで放電した時の電池容量を測定した。

【0077】

その結果を表 1 に示す。

【0078】

(実施例 2 ~ 15、比較例 1)

また、正極材料、負極材料、電解液をそれぞれ表 1 および表 2 に示すものを使用したことを除き、実施例 1 と同様にして電池を組み立て、得られた電池の起電力および電池容量を測定した。

【 0 0 7 9 】

表 3 に、その結果を併記する。なお、腐食試験では実施例 1 におけるガス発生量を 1 0 0 とし、実施例 1 に対する比率を表記した。

【表 1】

	負極				電解液		
	金属成分	被膜成分			電解質：濃度 (M/L)	溶媒	添加成分：濃度
		A l 比	O 比	元素：比			
実施例 1	金属：純度 (%)						
	Al：99.99	2.00	3.010	N：10 ⁻¹	硝酸：1.0	水	塩化アルミニウム：0.10M/L マレイン酸：2.0%
	Al：99.99	2.00	3.002	S：10 ⁻¹¹	硫酸：16.0	水	塩化アルミニウム：0.01M/L
実施例 3	Al：94.5 Mg： 2 Cr：3.5	2.00	3.000	Cr：5.8710 ⁻⁵	硫酸アルミニウム：0.20	水	
	Al：95.09 Mg：4.6 Zn：0.15	2.00	3.090	B：2.0710 ⁻²	硫酸アンモニウム：5.0	水	アピアルコール：0.10M/L ピリジン：3.0%
実施例 5	Al：99.99	2.00	3.010	C：2.0710 ⁻²	硝酸アルミニウム：1.0	水	塩化リチウム：6.00M/L
実施例 6	Al：99.99	2.00	3.020	P：4.0710 ⁻⁴	硫酸ナトリウム：3.0	水	ピリジン：3.00M/L
実施例 7	Al：99.99	2.00	3.100	N：10 ⁻³	硝酸リチウム：8.0	水	アピアルコール：4.00M/L
実施例 8	Al：99.99	2.00	3.000	S：10 ⁻²	硫酸アンモニウム：9.0	水	ポリアクリル酸：0.10M/L フェナントリン：0.10%

【表 2】

	負極				電解液		
	金属成分	被膜成分			電解質：濃度 (M/L)	溶媒	添加成分：濃度
		金属：純度 (%)	Al 比	O 比			
実施例 9	Al：99.99	2.00	3.002	Cr：3.0×10 ⁻²	硝酸リチウム：4.0	水	αリアクリル酸エステル： 2.00M/L ジビニル：0.10%
実施例10	Al：99.99	2.00	3.004	B：2.0×10 ⁻²	硝酸ナトリウム：0.5	水	ヒペリジン：0.04M/L
実施例11	Al：99.99	2.00	3.004	C：3.0×10 ⁻³	硫酸：7.0	水	塩化アルミニウム：0.01M/L
実施例12	Al：99.99	2.00	3.002	P：4.0×10 ⁻²	硝酸アルミニウム：7.0	水	塩化アンモニウム：0.01M/L
実施例13	Al：99.99	2.00	3.005	N：2.0×10 ⁻²	硫酸ナトリウム：4.0	水	塩化リチウム：0.01M/L ジビニル：1.0%
実施例14	Al：99.99	2.00	3.002	S：9.0×10 ⁻²	硝酸リチウム：7.0	水	塩化アルミニウム：2.00M/L
実施例15	Al：99.5	2.00	3.002	Cr：10 ⁻¹	硝酸アンモニウム：7.0	MEC	塩化アルミニウム：0.01M/L
比較例 1	Al：99.5	2.00	3.006	無	硫酸：3.0	水	塩化リチウム：1.00M/L

【表 3】

	腐食試験	放電試験 (作製直後)		放電試験 (作製から1年)	
		電圧 (V)	放電容量 (mAh)	電圧 (V)	放電容量 (mAh)
実施例 1	100	2.10	230	2.00	250
実施例 2	90	1.95	210	1.93	200
実施例 3	80	1.75	180	1.70	160
実施例 4	80	1.95	190	1.93	180
実施例 5	70	1.95	210	1.92	180
実施例 6	60	1.80	210	1.78	190
実施例 7	90	1.87	190	1.86	185
実施例 8	80	1.90	210	1.87	190
実施例 9	70	1.75	200	1.74	195
実施例 10	50	1.83	190	1.81	180
実施例 11	80	1.86	195	1.83	190
実施例 12	70	1.75	165	1.72	160
実施例 13	60	1.82	190	1.80	170
実施例 14	70	1.84	170	1.82	165
実施例 15	80	1.75	150	1.73	148
比較例 1	2×10^{-6}	1.90	200	0.80	10

(実施例 16)

図 2 に示すような円筒型のアルミニウムを負極に用いた電池を以下のようにして作製した。

【0080】

<正極の作製>

正極活物質として電解二酸化マンガン (MnO_2) を用い、これに導電剤とし

てアセチレンブラックを10重量%と、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを3重量%とを添加して混合した後、円筒状に加圧成形することにより正極合剤を作製した。正極集電体として厚さが100 μ mの炭素繊維からなる炭素フィルムを使用した。

【0081】

＜負極の作製＞

純度が99.99%のアルミニウム粉末を95重量%と、増粘剤としてアクリル酸系ポリマーを4重量%を混合した後、電解液を加えて負極ゲルを調製した。また、負極集電体として、ステンレス製の金属棒を用意した。

【0082】

＜電池組立て＞

有底円筒形の正極集電体内に円筒状の正極合剤と、厚さが30 μ mのガラス繊維製セパレータを配置し、このセパレータ内に負極ゲルを充填した後、正極合剤、セパレータ及び負極ゲルに前述した実施例1で説明したのと同様な電解液を注入した。次いで、この負極ゲルに負極集電体を挿入した後、負極端子板、正極端子及びポリプロピレン製の外装材を用いて封口処理を行うことにより、前述した図2に示した構造を有し、径が14mmで、総高さが50mmの円筒型アルミニウム電池を組み立てた。

【0083】

有底円筒形の正極集電体内に円筒状の正極合剤と、厚さが30 μ mのガラス繊維製セパレータを配置し、このセパレータ内に負極ゲルを充填した後、正極合剤、セパレータ及び負極ゲルに前述した実施例1で説明したのと同様な電解液を注入した。次いで、この負極ゲルに負極集電体を挿入した後、負極端子板、正極端子及びポリプロピレン製の外装材を用いて封口処理を行うことにより、前述した図2に示した構造を有し、径が14mmで、総高さが50mmの円筒型アルミニウム電池を組み立てた。

【0084】

得られた電池の起電力と、100mAで電圧が0.65Vに低下するまで放電したときの電池容量を測定したところ、起電力1.85V、容量2800mAh

と高電圧、高容量であった。

【 0 0 8 5 】

＜実施例 1 7 ～ 3 6、比較例 2 ～ 4＞

電解液の組成を表 4 および表 5 に示すものを用意して、5 0 0 ～ 1 0 6 μ m のアルミニウム粉もしくはアルミニウム合金粉 0 . 5 g を電解液に入れ、実施例 1 6 と同様にして腐食試験を行った。

【 0 0 8 6 】

また、負極材料、電解液をそれぞれ表 5 に示したものを使用し、実施例 3 1 と同様にして円筒型電池を組み立て、得られた電池の起電力および電池容量を測定した。表 5 に、その結果を併記した。

【 0 0 8 7 】

比較例 2 ～ 4 に示した電解液を用いて、実施例 1 6 と同様にして円筒型電池を組み立て、得られた結果を表 5 にあわせて示した。

【表 4】

	負極 (wt%)	電解液				腐食試験		電池試験	
		電解質	(M/L) 溶媒	添加剤	(M/L)	その他	$\mu\text{I/g}\cdot\text{day}$	起電力(V)	容量 (mAh)
実施例16	Al 99.99%	硝酸	3 水	1,10-フェナントロリン-水 和物	3.0	—	216	1.87	2880
実施例17	Al 95.00% Mg 4.50% Cr 0.50%	硝酸	1 水	1,10-フェナントロリン	1.0	塩化7ルミニウム	86	1.86	2470
実施例18	Al 99.99%	硝酸	1 水	1,10-フェナントロリン-水 和物	3.0	リン酸	149	1.85	2880
実施例19	Al 95.50% Mg 4.50%	硝酸	1 水	2,4,6-トリ-2-セリジル- 1,3,5-トリアジン	1.0	塩化7ルミニウム	211	1.86	2670
実施例20	Al 99.99%	硝酸	2 水	2,2-ジギタルトキソベンジン	2.5	塩化7ルミニウム	121	1.87	2380
実施例21	Al 99.99%	硝酸	3 水	キノリン	1.0	硝酸リチウム	112	1.79	3170
実施例22	Al 99.99%	硝酸	1 水	1,10-フェナントロリン-水 和物	2.5	塩化7ルミニウム	78	1.8	2190
実施例23	Al 99.99%	硝酸	1 水	キノリン	2.5	硝酸リチウム	113	1.9	2890
実施例24	Al 99.99%	硝酸	2.5 水	2,2-ジピリジル	1.2	—	108	1.88	2870
実施例25	Al 99.99%	硝酸	1 水	7-ヒドロキノン	2.5	—	89	1.87	2780
実施例26	Al 99.99%	硝酸	1 水	キノリン	0.5	酒石酸	101	1.87	2780

【表 5】

	負極 (wt%)	電解液				腐食試験 $\mu\text{I/g}\cdot\text{day}$	電池試験	
		電解質	(M/L) 溶媒	添加剤	(M/L) その他		起電力 (V)	容量 (mAh)
実施例27	Al 99.99%	硝酸アルミニウム	0.5 M/L	アクリジン	0.0005 リンゴ酸	120	1.81	2635
実施例28	Al 99.99%	硝酸アルミニウム	0.5 M/L	イミダゾール	0.2 M/L	125	1.78	2430
実施例29	Al 99.99%	硫酸	1 水	ジエチルアミン	2 塩化アルミニウム	154	1.75	2240
実施例30	Al 99.99%	硫酸	2 水	アクリジン	0.0005 M/L	89	1.86	3280
実施例31	Al 99.99%	硝酸	1 水	1,10-フェナントリジン-9-水和物	2 硝酸	96	1.83	2770
実施例32	Al 99.99%	硫酸	1.5 水	ベンゾトリアゾール	2	100	1.84	2890
実施例33	Al 99.99%	硫酸	0.2 水	コハク酸イミド	2 塩化アルミニウム	82	2.00	2200
実施例34	Al 99.99%	硝酸	10 水	コハク酸イミド	2	67	1.89	2190
実施例35	Al 99.99%	硫酸	1 水	マレイン酸イミド	2 硝酸リチウム	159	1.78	3190
実施例36	Al 99.99%	硫酸	5 水	アジベンゼン	0.01	298	1.88	2180
比較例2	Al 99.99%	硫酸	2.0 水	—	—	102800	1.65	540
比較例3	Al 99.99%	硫酸	0.5 水	—	—	86800	1.65	450
比較例4	Al 99.99%	硝酸アルミニウム	2.5 水	—	—	159000	1.50	630

(比較例 5)

正極に二酸化マンガン、負極に亜鉛、電解液に 1 M/L の塩化亜鉛水溶液を用い

た亜鉛マンガン電池を準備し、実施例 1 と同様にして腐食試験および電池試験を行った。

【 0 0 8 8 】

その結果、腐食試験においては実施例 1 に対して 1. 2 倍の水素発生が生じ、また電池試験においては起電力 1. 6 V、容量 8 0 m A h であった。

【 0 0 8 9 】

本実施例の結果から、本発明の負極をアルミニウムに用いた電池は、腐食が少なく、高出力であることが分かる。

【 0 0 9 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、腐食を抑制し、高出力のアルミニウムを負極に用いた電池を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一例を示すコイン型アルミニウムを負極に用いた電池の断面図。

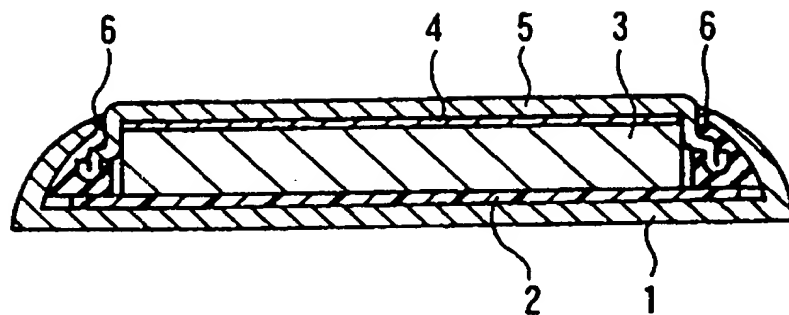
【図 2】 本発明の一例を示す円筒型コイン型アルミニウムを負極に用いた電池の断面図。

【符号の説明】

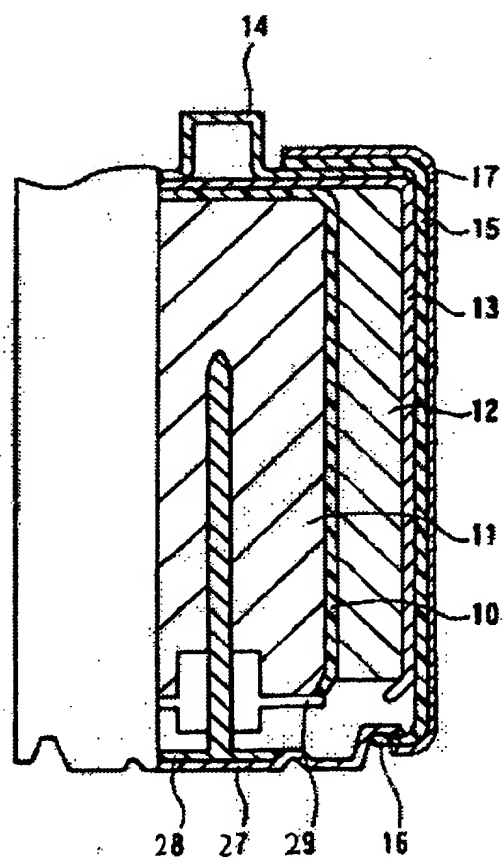
- 1 … 負極容器
- 2 … セパレータ
- 3 … 正極合剤
- 4 … 正極集電体
- 5 … 正極封口板
- 6 … 絶縁ガasket

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高電圧、高容量でかつ自己放電の少ない一次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極集電体 4 および正極合剤 3 からなる正極と、アルミニウムもしくはアルミニウム合金を含む負極 1 と、正極および負極 1 に挟まれる電解液 2 とを有し、電解液 2 として硫酸イオン (SO_4^{2-}) 及び硝酸イオン (NO_3^-) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンを使用すると共に、この電解液 2 中に含窒素有機物及びその塩、エステル、無水物、イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類を含む電解液 2 を用いることを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝